

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**  
10 **DE 196 17 569 A 1**

21 Akt nz ichen: 196 17 569,0  
22 Anmeldetag: 2. 5. 96  
43 Offenlegungstag: 6. 11. 97

6 Int. Cl.®:  
**A61 K 7/06**  
A 61 K 7/075  
A 61 K 7/08  
A 61 K 7/09  
A 61 K 7/11  
// C07C 229/02, C07F  
9/09

DE 196 17 569 A 1

71 Anmelder:

Hans Schwarzkopf GmbH, 22763 Hamburg, DE

72 Erfinder:

Akram, Mustafa, Dr., 22457 Hamburg, DE; Deutz,  
Herbert, Dr., 22880 Wedel, DE; Kleen, Astrid, Dr.,  
22081 Hamburg, DE

54 Haarbehandlungsmittel mit mindestens einem Pflegestoff

57 Die Erfindung betrifft Haarbehandlungsmittel mit in der Kosmetik üblichen Bestandteilen mit mindestens einem Pflegestoff.

Die Aufgabe der Erfindung ist es, Haarbehandlungsmittel mit in der Kosmetik üblichen Bestandteilen mit mindestens einem Pflegestoff zur Verfügung zu stellen, die es gestatten, den Zustand der Haare während der Behandlung von Innen her zu verbessern. Die verwendeten Pflegestoffe sollen in die zu behandelnden Haare eindringen und im pH-Bereich von 2 bis 12 stabil sein. Hierdurch soll eine deutlich meßbare Strukturstabilisierung der Haare, insbesondere an geschädigten Stellen, bewirkt werden. Die Aufgabe der Erfindung wird durch die in den Patentansprüchen 1 bis 25 genannten Haarbehandlungsmittel gelöst, die als Pflegestoff(e) die dort genannten Verbindungen der allgemeinen Formel (I) enthalten.

DE 196 17 569 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 06.87 702 045/370

11/26

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft Zubereitungen zur Haarbehandlung mit in der Kosmetik üblichen Bestandteilen mit mindestens einem Pflegestoff.

Zu den erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmitteln gehören alle Haarreinigungsmittel (Shampoos), Haarverformungsmittel (Dauerwellpräparate), Haarverfestigungsmittel (Haarwachs, -gels, -lacke, -flüssigfestiger, -sprays, -schäume) und Haarpflegemittel (Haarwässer, -pomaden, -spülungen, -kuren) wie dies z. B. in dem Buch "Kosmetik" von Wilfried Umbach, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 1988 auf den Seiten 223 bis 280 beschrieben sind.

Untersuchungen haben gezeigt, daß sich 70 Prozent der Frauen mehrmals pro Woche die Haare waschen, davon 8 Prozent täglich. Dieses Pflegeverhalten führt dazu, daß die sogenannten "Allzweck-Shampoos" durch vielfältige, bedürfnisgerechte und schonendere Rezepturen abgelöst werden. Parallel dazu wächst ebenfalls der Bedarf an ergänzenden Pflegemitteln, denn mechanische Belastungen wie Kämmen, Föhnen oder Reiben an der Kleidung strapazieren die Haare. Darüber hinaus wirken chemische Behandlungen wie z. B. Dauerwellen oder Farbveränderungen zusätzlich belastend. Ein Haar wird, bis es eine Länge von 20 cm erreicht hat, durchschnittlich 400 mal gewaschen, gefönt und gebürstet. Unter dem Mikroskop ist ungeschädigtes Haar vergleichbar mit einem Tannenzapfen. Es ist von einer geschlossenen Schuppenschicht umgeben. Bei angegriffenem Haar ist diese Schicht nicht mehr geschlossen. Die Schuppen stehen ab und brechen teilweise heraus. Das darauffallende Licht wird nicht mehr reflektiert, die Haare wirken stumpf und glanzlos. Haarkuren mildern zwar schlimmere Probleme, machen das Haar aber oft "schwer" und bergen durch ihre wertvollen Inhaltsstoffe häufig das Image des "Zuviel des Guten". Außerdem wirken sie lediglich an der Oberfläche des Haares und können es folglich nicht komplett regenerieren.

Daher besteht die dringende Aufgabe, Haarbehandlungsmittel mit Pflegestoffen zu entwickeln, die den Zustand des Haares während der Haarbehandlung von innen her verbessern, indem die verwendeten Pflegestoffe in die zu behandelnden Haare eindringen. Hierdurch soll eine Regenerierung bzw. Strukturstabilisierung der Haare bewirkt werden, die nicht ausschließlich auf die Haaroberfläche beschränkt bleibt.

Die Aufgabe der Erfindung wird durch die in den Patentansprüchen 1 bis 25 genannten Haarbehandlungsmittel gelöst. Die erfindungsgemäß enthaltenen Pflegestoffe der allgemeinen Formel (I) sollen in die zu behandelnden Haare eindringen und im pH-Bereich von 2 bis 12 stabil sein. Hierdurch soll neben verbesserter Kämmbarkeit und verbessertem Griff vor allem eine deutlich meßbare und bleibende Strukturstabilisierung der Haare, insbesondere an geschädigten Stellen, erzielt werden.

Die Haarbehandlungsmittel der Erfindung können neben mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) in Mengen von 0,01 bis 10 Gew.-% zusätzlich Tryptophan oder eine andere Aminosäure aus der Reihe Glycin, Alanin, Leucin, Isoleucin, Norleucin, Phenylalanin, Arginin, Histidin, Prolin, Hydroxyprolin, Cystin, Cystein, Methionin, Asparaginsäure, Glutaminsäure und Cysteinsäure und/oder deren Gemische in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-% enthalten.

In einer speziellen Ausführungsform kann zusätzlich Tryptophan bis zu der gleichen Gewichtsmenge der enthaltenen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) anwesend sein.

Bevorzugte Pflegestoffe der Erfindung gemäß der allgemeinen Formel (I) sind in der Tabelle I angegeben.

Tabelle I

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	5
Serin	OH	H	H	OH			10
Threonin	OH	H	CH <sub>3</sub>	OH			15
Tyrosin	OH	H	H	p-Hydroxyphenyl			20
Lysin	OH	H	H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -NH <sub>2</sub>			25
Serin-Alkylester	C <sub>1-3</sub> Alkoxy	H	H	OH			30
Threonin-Alkylester	C <sub>1-3</sub> Alkoxy	H	CH <sub>3</sub>	OH			35
Phosphoserin	OH	H	H	H <sub>2</sub> PO <sub>3</sub>			40
Phosphothreonin	OH	H	CH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>3</sub>			
Serin-Dimer	Formel (II)	H	H	OH	OH	H	

Darüber hinaus können die Haarbehandlungsmittel der Erfindung neben mindestens einem Pflegestoff der allgemeinen Formel (I) zusätzlich einen oder mehrere Pflegestoffe, wie z. B. Panthenol, Tocopherol, Weizenpro-

teine, Sojalecithine, Keratinhydrolysate, Phospholipid EFA, Ceramide, Pseudoceramide, Phytosterole, enthalten. Diese zusätzlichen Pflegestoffe können im Haarbehandlungsmittel in Mengen von 0,01 bis 10 Gew.-% vorliegen. Proteine und insbesondere Weizenproteine sind u. a. im Römp Chemie Lexikon, 9. Auflage, Bd. 5 auf den Seiten 3650 bis 3657 und Bd. 6 auf den Seiten 5029 bis 5030 beschrieben. Die Verwendung und Wirkung von Tocopherolen ist u. a. im Römp Chemie Lexikon, 9. Auflage, Bd. 6 auf den Seiten 4637 bis 4639 angegeben. Aufbau und Eigenschaften von Phytosterolen sind z. B. in Parfümerie & Kosmetik, 75. Jahrgang (1994) auf den Seiten 755 bis 758 erläutert. Lecithine und ihre Eigenschaften werden z. B. von S.A. Riethmayer in SÖFW, 121. Jahrgang (1995) auf den Seiten 367 bis 72 diskutiert. Ceramide und Pseudoceramide sind u. a. im Römp Chemie Lexikon, 9. Auflage, Bd. 1 auf Seite 623 mit Literaturhinweisen abgehandelt.

Haarreinigungsmittel (Shampoos) mit Pflegestoffen sind in den Schriften DE 33 36 609, US 38 16 616 und US 42 920 212 beschrieben. Hierbei handelt es sich um Pflegestoffe, die sich im Cuticulabereich anlagern und demzufolge das Haar nur von außen beeinflussen können. Die Wirkstoffe können das Haar nicht von innen restrukturieren.

Die erfindungsgemäßen Haarreinigungsmittel mit einer oder mehreren Verbindung(en) der allgemeinen Formel (I) als Pflegestoff restrukturieren das Haar von innen. Thermoanalytische Messungen an behandelten Haaren belegen, daß die Struktur des geschädigten Haars durch Behandlung eines Haarreinigungsmittels gemäß Erfindung verbessert wird.

Die Haarreinigungsmittel gemäß der Erfindung können als wasserlösliche anionische waschaktive Substanzen vorzugsweise Alkalimetall-, Magnesium-, Ammonium- und/oder C<sub>7</sub>- bis C<sub>3</sub>-Alkanolammoniumsalze von Alkylschwefelsäure-Hemiestern mit 8 bis 18 und vorzugsweise 12 bis 16 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe oder von Alkylpolyglykoletherschwefelsäure-Hemiestern mit 8 bis 18 und vorzugsweise 12 bis 16 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Glykolethergruppen im Molekül enthalten. Andere geeignete anionische waschaktive Substanzen sind primäre und sekundäre lineare Alkansulfonate mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkansulfonate und Hydroxyalkansulfonate. C<sub>8</sub>- bis C<sub>18</sub>-Fettsäurealkylamidpolyglykol-ethersulfate, C<sub>8</sub>- bis C<sub>18</sub>-Fett-

säuremonoglyceridsulfate, Sulfobetaine, Säuremonoalkylester mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe oder -diälyl ester mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen in den Methylgruppen, Alkylpolyglykolethercarboxylate mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe und 2 bis 6 P-lyglyk ethergruppen im Molekül sowie Acylsarcosine, Acyltauride und Acylsulfonate mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Acylgruppe.

Im allgemeinen kann die Konzentration der anionischen oberflächenaktiven Substanzen im Shampoo etwa 5 bis etwa 50 Gew.-% und vorzugsweise etwa 8 bis etwa 40 Gew.-% betragen. Außerdem können die Haarreinigungsmittel gemäß der Erfindung Standardzusätze und aufbauende Substanzen enthalten, z. B. Verdickungsmittel vom Typ der Ca- bis C<sub>18</sub>-Fettsäurealkylolamide, opakmachende Mittel, z. B. vom Typ des Ethylenglykoldiesters, pH-Stabilisatoren, wie Alkali- oder Ammoniumphosphat oder -zitate, Konservierungsmittel, wie p-Hydroxybenzoesäureester, Farbstoffe, Duftstoffe und bekannte haarkosmetisch wirksame Substanzen, wie Mittel gegen Schuppen oder fettes Haar (s. "Kosmetik" von Wilfried Umbach, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 1988, Seiten 223 bis 237).

Die erfindungsgemäßen Haarreinigungsmittel mit Gehalten von 0,1 bis 5 Gew.-% Pflegestoff(en) der allgemeinen Formel (I) zeichnen sich durch eine unerwartet intensive Verbesserung der Eigenschaften des mit ihnen gewaschenen Haares aus. So wird zum Beispiel die innere Struktur des Haares im Vergleich zu Shampoos mit bisher üblichen Pflegestoffen deutlich verbessert. Dies ist sehr überraschend, weil die anderen Rezepturbestandteile selbst keine Effekte auf die innere Haarstruktur erzielen.

Die folgenden Beispiele 1 und 2 beschreiben ein Haarreinigungsmittel (Shampoo) nach der Erfindung:

#### Beispiel 1

##### Haarshampoo

Laurethsulfat 22%ig	63,64%
Citronensäure	ca. 0,20%
Na-Benzozat	0,50%
Salicylsäure	0,20%
Parfüm	0,50%
NaCl	ca. 2,50%
L-Serin	1,00%
Wasser	ad 100,00%

#### Beispiel 2

##### Haarshampoo

Laurethsulfat 22%ig	63,64%
Citronensäure	ca. 0,20%
Na-Benzozat	0,50%
Salicylsäure	0,20%
Parfüm	0,50%
NaCl	ca. 2,50%
Threonin	0,50%
D/L-Serin	0,50%
Wasser	ad 100,00%

Nach Beispiel 1 bzw. Beispiel 2 hergestelltes Shampoo wurde zum Waschen von Kopfharen von Frauen mit durch Dauerwellbehandlung angegriffenen Haaren verwendet. Vergleichs-Shampoos mit gleicher Zusammensetzung, jedoch ohne Serin-Zusatz, wurden ebenfalls eingesetzt. Spezielle Untersuchungen haben gezeigt, daß nur die mit Shampoos gemäß Beispiel 1 und Beispiel 2 behandelten angegriffenen Haare deutlich meßbare Strukturverbesserungen erhalten haben. Somit wurde ein "Repariereffekt" am angegriffenen Haar nachgewiesen.

Haare werden durch Einwirkungen verschiedener Art in ihren physikalischen, chemischen und morphologischen Eigenschaften negativ beeinflusst. So wird das Haar durch kosmetische Behandlungen, wie wiederholtes Bleichen, Dauerwellen und Färben, aber auch durch häufiges Waschen der Haare mit enttensidenden Tensiden, durch Klimaeinflüsse, wie Feuchte- und Temperaturunterschiede, oder die intensive Einwirkung von Sonnenlicht sowie durch mechanische Behandlung wie Bürsten, Kämmen und Frörieren, insbesondere im Bereich der Haarspitzen stark strapaziert und geschädigt, während das Haar am Haaranfang und den Haarspitzen eine gesunde ungeschädigte Struktur besitzt. Die meist unterschiedliche Haarstruktur zwischen Haaranfang und den Haarspitzen stellt bei der Dauerwellbehandlung der Haare ein großes Problem dar. Wird das Dauerwellmittel in seiner Wellwirksamkeit den strapazierten und geschädigten Haarspitzen angepaßt, so erhält man eine nur ungenügende Dauerverformung des Haares am Haaranfang. Paßt man dagegen das Dauerwellmittel in seiner Wellwirksamkeit der gesunden, ungeschädigten Struktur des Haares am Haaranfang an, so kann das Haar an der strapazierten Haarspitze so sehr geschädigt werden, daß es zu einer stark eingeschränkten Lockigkeit bis hin zum Abbrechen der Haare kommen kann.

Bei der Dauerwellbehandlung der Haare mit keratinreduzierenden Verformungsmitteln wird im allgemeinen

so verfahren, daß man die zuvor gewaschenen und mit einem Handtuch abtrockneten Haare in Strähnen aufteilt, diese Strähnen einzeln auf Dauerwellwickler wickelt und anschließend mit dem Verformungsmittel befeuchtet. Nach Beendigung des Verformungsvorganges werden die Haare mit Wasser gespült, sodann oxidativ fixiert, anschließend der Wickler entfernt und ggf. nochmals das Fixierungsmittel aufgetragen, die Haare erneut mit Wasser gespült und ggf. mit einem Kurpräparat nachbehandelt.

Als Reduktionsmittel werden heute fast ausschließlich Thioglykolsäure oder deren Salze oder Ester verwendet. Die entsprechenden, leicht alkalisch eingestellten Zubereitungen zeigen zwar die gewünschte Reduktionsleistung, können jedoch das behandelte Haar schädigen, was sich beispielsweise in vermehrt auftretendem Haarbruch äußert.

Es gab daher eine Reihe von Vorschlägen, verbesserte Zubereitungen zu entwickeln, jedoch führten diese nicht zu befriedigenden Ergebnissen.

Die Verwendung anderer Reduktionsmittel führte entweder, wie beim Cystein, zu ungenügenden Umformleistungen oder war mit einer Reihe weiterer Probleme verbunden. Der Einsatz von Thioglycerin, das gute Umformungsleistungen zeigt, ist beispielsweise toxikologisch bedenklich.

Andere, von ihrer Wirksamkeit her ausreichende Verbindungen, wie beispielsweise Thioglycolamide, werden als sehr instabil gegen Oxidationsmittel bzw. als extrem übelriechend bezeichnet und wirken sensibilisierend. Andere wenig erfolgreiche Lösungsmöglichkeiten sind beispielsweise in der europäischen Offenlegungsschrift 261387, der japanischen Patentanmeldung 57/62217 und der deutschen Offenlegungsschrift 36 33 681 offenbart. Informationen zu dieser Problematik sind auch dem "Handbuch der Kosmetik und Riechstoffe" von H. Janitsyn, Dr. Alfred Hüthig Verlag Heidelberg, 2. Auflage, 1973, in Band III auf den Seiten 353 und folgenden zu entnehmen.

Die Haare liegen bekanntlich nach einer Dauerwellverformungsbehandlung mechanisch und chemisch geschädigt vor, so daß eine Nachbehandlung mit einem Haarkurmittel erforderlich ist, um dem Haar möglichst wieder einen natürlichen Griff und Glanz zu verleihen.

EP-PS 0 014 479 beschreibt ein Mittel zur Behandlung von Haaren vor dem Wickeln auf Dauerwellwickler, welches einen Gehalt an einem Methylpolysiloxan und/oder Paraffin bzw. Isoparaffin, einer kationaktiven Verbindung und einer ampholytischen Verbindung aufweist. Dieses Mittel ist jedoch in Bezug auf den Schutz der strapazierten Haarspitzen während des Dauerwellvorganges und somit auf die Gleichmäßigkeit der Dauerwellung nicht voll befriedigend.

Aus der EP-OS 0 260 641 ist ein emulsionsförmiges Haarbehandlungsmittel mit haarfestigenden Eigenschaften mit einem Gehalt an einem haarfestigenden Polymer, einem Silikonöl, einem nicht-ionischen Tensid und Ethanol bekannt. In der US-PS 4 954 335 sind klare, nichtemulsionsförmige Haarkonditionierungsmittel beschrieben, die unter anderem eine Kombination aus nicht-ionischem Tensid, Ethanol sowie einem flüchtigen Silikonöl enthalten. Den Mitteln können Verdicker in Form von Polyacrylsäurederivaten zugesetzt werden, sie enthalten jedoch zwingend quaternäre Ammoniumverbindungen und eine Amidoaminverbindung mit konditionierender Wirkung. Aus der PCT/WO 89/04164 ist ein Haarkonditionierungsmittel mit einem Gehalt an Verdickungsmittel, einem nicht-flüchtigen Polydiorganosiloxan in Form einer Öl-in-Wasser-Emulsion und einem nicht-ionischen Tensid bekannt. Eine pflegende und schützende Wirkung der Mittel während einer Dauerwellbehandlung ist nicht beschrieben.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Haarbehandlungsmittel zur Verfügung zu stellen, welches das Haar während bzw. nach dem Dauerwellvorgang vor starken Schäden schützt. Es wurde gefunden, daß durch Zusatz von mindestens einer der Verbindungen gemäß Anspruch 1 zur Basiswellung bzw. durch ein Nachbehandlungsmittel, das als Pflegekomponente mindestens eine der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1 enthält, die Aufgabe in hervorragender Weise gelöst wird.

Hierbei können im Einkomponenten- oder Zweikomponenten-Wellmittelsystem 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,8 bis 5 Gew.-% eines Pflegestoffes der allgemeinen Formel (I), enthalten sein.

Die Erfindung wird durch folgende Beispiele verdeutlicht:

### Beispiel 3

#### Zweikomponenten-Haarverformungsmittel

##### Komponente A:

95,6 g Ammoniumthioglykolat (70%-ige wäßrige Lösung)

4,4 g Thioglykolsäure (98%-ig)

100,0 g

Der pH-Wert der Komponente A beträgt 6,0.

## Komponente B

	1,5 g Ammoniumhydrogencarbonat
	0,6 g Ammoniak (25%-ige wässrige Lösung)
5	1,5 g Glycerin-Polyethylenglyk Irlinoleat (Cremophor EL der Firma BASF; Ludwigshafen)
	1,0 g Poly(dimethyldiallylammoniumchlorid)
	1,0 g Cocobetain
	0,8 g Parfümöhl
	0,5 g Vinylpyrrolidon Styrol-Mischpolymerisat (Antara 430 der GAF Corp.; New York USA;
10	1,0g L-Serin
	92,1 g Wasser
	100,0 g

Der pH-Wert der Komponente B beträgt 8,5.

- 15 Vor Gebrauch werden 14 g der Komponente A und 66 g der Komponente B miteinander vermischt. Der pH-Wert des so erhaltenen Haarverformungsmittels beträgt 7,3.

Das gewaschene und frottierte Haar wird auf Wickler mit einem Durchmesser von 6 Millimetern gewickelt und sodann mit dem vorstehend beschriebenen Haarverformungsmittel gleichmäßig durchfeuchtet. Nach einer Einwirkungszeit von 18 Minuten wird das Haar gründlich mit Wasser gespült und sodann mit 80g einer 3-prozentigen wässrigen Hydrogenperoxidlösung oxidativ nachbehandelt. Nach Entfernung der Wickler werden die Haare erneut mit Wasser gespült, zur Wasservelle gelegt und anschließend getrocknet. Das so behandelte Haar besitzt eine gleichmäßige und lebhaft Krause.

- 20 Bei Vergleichsuntersuchungen bei der eine Komponente B ohne Pflegemittelzusatz (also gemäß Stand der Technik) eingesetzt wurde, ergab sich eine Strukturverbesserung der Haare nur mit einer Komponente B, die L-Serin enthalten hat.

## Beispiel 4

## Einkomponenten-Haarverformungsmittel

30	Thioglykolsäure	6,0%
	Ammoniumcarbonat	3,0%
	Texapon K 1296**)	3,0%
	Copherol 1250**)	2,0%
35	L-Lysin	2,0%
	Ammoniak	ad pH-8
	Wasser	ad 100,0%

40 \*) Natriumlaurylsulfat (96% Aktivsubstanz; CTFA-Bezeichnung: Sodium Lauryl Sulfate)(HENKEL).

\*\*) D- $\alpha$ -Tocopherylacetat (ca. 92% Aktivsubstanz; CTFA-Bezeichnung: Tocopheryl Acetate)(HENKEL)

## Beispiel 5

## Einkomponenten-Haarverformungsmittel

	Thiomilchsäure	6,0%
	Ammoniumcarbonat	3,0%
50	TexaponSB***)	7,5%
	Copherol 1250	2,0%
	L-Lysin	1,0%
	L-Serin	1,0%
55	Ammoniak	ad pH-7,5
	Wasser	ad 100,0%

60 \*\*\*) Dinatriumsalz eines Sulfobornsteinsäurehalbesters auf Basis eines Alkylpolyglykolethers (ca. 40% Aktivsubstanz; CTFA-Bezeichnung: Disodium Laurethylsulfosuccinate)(HENKEL)

Die Einkomponenten-Haarverformungsmittel nach Beispiel 4 und 5 wurden in üblicher Weise zur Dauerwellbehandlung verwendet. Bei Vergleich mit Wellmitteln gemäß Beispiel 4 und 5, jedoch ohne Serin- bzw. Serin/Lysin-zusatz, wurde eindeutig die haarschonende bzw. haarverbessernde Wirkung der Wellmittel gemäß der Erfindung bestätigt.

65 Mittel zur Festigung der Haare sind in DE 40 34 315 beschrieben. Dort wird ein Mittel zur Festigung der Haare beansprucht, welches eine Kombination aus einem teilweise oder vollständig neutralisierten amphoterem Polymer und ein nichtionisches Polymer enthält. Hierdurch wird eine gute Festigung des Haares und eine gute Beständigkeit der Frisur erzielt. Eine Strukturverbesserung des geschädigten Haares ist mit solch einem Produkt

jedoch nicht möglich.

Überraschend gelingt mit den erfindungsgemäß n Haarfestigungsmitteln, die als Pflegestoff eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel (I) in Mengen von 0,01 bis 10 Gew.-% enthalten, neben einer guten und beständigen Festigung auch eine Verbesserung der geschädigten Struktur des Haars.

Die Haarfestigungsmittel gemäß der Erfindung können Haarwachs, Haargele, Flüssig-Haarfestiger, Haarsprays oder Haarschäume sein.

Als Filmbildner können bei dem erfindungsgemäßen Haarfestiger nichtionische Polymere, wie beispielsweise Polyvinylpyrrolidon, Copolymere aus Vinylpyrrolidon und Vinylacetat oder Terpolymere aus Vinylpyrrolidon, Vinylacetat und Vinylpropionat, verwendet werden.

Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Copolymeren aus Vinylpyrrolidon und Vinylacetat, welche z. B. von der Firma BASF, Ludwigshafen/BRD unter dem Namen LUVISKOL VA vertrieben werden, sowie Terpolymere aus Vinylpyrrolidon, Vinylacetat und Vinylpropionat, welche von der Firma BASF, Ludwigshafen/BRD unter dem Namen LUVISKOL VAP vertrieben werden.

Ein erfindungsgemäßes flüssiges Mittel zur Festigung der Haare weist vorzugsweise einen pH-Wert von 7 bis 9,5 auf und kann in Form einer alkoholischen oder wäßrig-alkoholischen Lösung vorliegen.

Als Alkohol kommen hierbei insbesondere die für kosmetische Zwecke üblicherweise verwendeten niederen Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie zum Beispiel Ethanol und Isopropanol, in Betracht. Diese Alkohole können in dem erfindungsgemäßen Mittel in einer Menge von 10 bis 98 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 20 bis 90 Gew.-%, enthalten sein.

Selbstverständlich können in dem erfindungsgemäßen Mittel auch weitere haarkosmetische Zusätze, wie beispielsweise Parfümöl, Kräutereextrakte, bakterizide oder fungizide Stoffe, Lösungsvermittler für Parfümöl, Weichmacher wie Phthalsäureester oder Alkylzitate, oder hydrophobierende Substanzen wie Siliconöle, enthalten sein, soweit derartige Zusätze nützlich und zweckmäßig erscheinen.

Das erfindungsgemäße Mittel zur Festigung der Haare kann auch in der Form eines Aerosol-Haarsprays oder Aerosol-Haarlackes beziehungsweise eines mit Hilfe einer geeigneten Sprühhvorrichtung (zum Beispiel einer Sprühpumpe) versprühbaren Non-Aerosol-Haarsprays oder Non-Aerosol-Haarlackes vorliegen.

Wenn das erfindungsgemäße Mittel in Form eines Aerosol-Haarsprays oder Aerosol-Haarlackes vorliegt, so enthält es zusätzlich 2 bis 80 Gew.-% eines Treibmittels und wird in einen Druckbehälter abgefüllt. Als Treibmittel sind beispielsweise leicht flüchtige Fluorchlorkohlenwasserstoffe, wie z. B. Difluorchlormethan, Trichloromonofluormethan und Tetrafluordichlorethan oder niedere Alkane, wie z. B. n-Butan, i-Butan und Propan, oder auch Dimethylether, sowie ferner bei den in Betracht kommenden Drücken gasförmig vorliegende Treibmittel, wie beispielsweise  $N_2$ ,  $N_2O$  und  $CO_2$ , sowie Gemische der vorstehend genannten Verbindungen, geeignet. Unter den vorstehend genannten Treibmitteln sind Dimethylether sowie Mischungen von niederen Alkanen mit Dimethylether bevorzugt, wobei die Verwendung von Dimethylether als Treibmittel besonders bevorzugt ist.

Weiteres über Haarfestiger kann dem bereits genannten Buch Kosmetik; Entwicklung, Herstellung und Anwendung kosmetischer Mittel, herausgegeben von Wilfried Umbach, Georg Thieme Verlag, entnommen werden.

Die Mittel zur Festigung der Haare gemäß der vorliegenden Erfindung bewirken bei gleichzeitig ausgezeichneter Festigung eine Verbesserung der Haarstruktur. Dieses war durch den Gehalt an Verbindungen der allgemeinen Formel (I) nicht zu erwarten.

Die folgenden Beispiele sollen Haarfestiger gemäß Erfindung näher erläutern.

#### Beispiel 6

#### Schaumfestiger

PVP/VA Copolymer	8,00 g
Propan	5,00 g
Butan	5,00 g
Polyquaternium-16	3,00 g
Cetrimonium Bromid	0,20 g
Laureth-4	0,10 g
Isoamyl p-Methoxycinnamat	0,10 g
L-Serin	1,00 g
Parfüm	0,10 g
Wasser	ad 100,00 g

## Beispiel 7

## Haarspray (Aerosol)

5	PVP/VA Copolymer	10,00 g
	Cyclomethicon	0,10 g
	Isopropylmyristat	0,05 g
	D,L-Tyrosin	0,30 g
	L-Serin	0,20 g
10	Parfüm	0,05 g
	Wasser	4,00 g
	Dimethylether	60,00 g
	Alkohol	ad 100,00 g

## Beispiel 8

## Haarlack (Aerosol)

20	Octylacrylamidacrylat-/Butylaminoethylmethacrylat-Copolymer	5,00 g
	Aminomethylpropanol	1,00 g
	Cyclomethicon	0,10 g
	Isopropylmyristat	0,05 g
25	Parfüm	0,05 g
	Wasser	6,00 g
	D,L-Serin	0,40 g
	Dimethylether	60,00 g
30	Alkohol	ad 100,00 g

## Beispiel 9

## Haarspray (Pumpe)

35	PVP/VA Copolymer	10,00 g
	Cyclomethicon	0,10 g
	Isopropylmyristat	0,05 g
40	D,L-Phosphoserin	0,35 g
	Parfüm	0,05 g
	Wasser	5,00 g
	Alkohol	ad 100,00 g

45 Bei der bestimmungsgemäßen Verwendung der Haarfestiger-Zubereitungen gemäß den Beispielen 6 bis 9 konnte an den behandelten Haaren eine strukturstabilisierende Wirkung eindeutig meßtechnisch nachgewiesen werden. Auch bei diesen Untersuchungen wurden gleiche Haarfestiger-Zubereitungen, jedoch ohne Zusatz an erfindungsgemäßen Pflegestoff(en) als Vergleichsmaterial einbezogen. Die angegebenen Effekte wurden nur bei Haarfestiger-Produkten der Erfindung gefunden.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch kosmetische Haarpflegemittel in Form von Haarwässern, Haarpomaden, Haarspülungen, Haarkuren, Sprühpräparaten etc. mit 0,01 bis 10 Gew.-% der Verbindungen der allgemeinen Formel (I).

Es ist üblich, menschliche Haare regelmäßig mit Haarpflegemitteln zu behandeln. Dies geschieht insbesondere nach dem Bleichen, Färben, Tönen und Dauerwellen der Haare, um ihnen einen natürlichen Griff und Sprungkraft zu verleihen. Auch gilt es, die Haare durch eine solche konditionierende Behandlung gegen verschiedene schädliche Umwelteinflüsse zu schützen.

55 Üblicherweise werden für diesen Zweck Zusammensetzungen verwendet, die als konditionierende Wirkstoffe kationische oberflächenaktive Substanzen, insbesondere quaternäre Ammoniumverbindungen und/oder filmbildende Polymere, insbesondere solche kationischer Art, und/oder Eiweißhydrolysate enthalten. Diese Wirkstoffe werden nicht nur Nachbehandlungsmitteln zugesetzt, sondern können auch in sogenannten konditionierenden Shampoos verwendet werden, wodurch ebenfalls eine Verbesserung des Aussehens, des Griffes und des Glanzes der Haare erreicht wird.

60 Da die genannten Zusammensetzungen jedoch nicht oder nur unzureichend in der Lage sind, strapazierte Haare von "innen" her zu regenerieren, besteht nach wie vor ein großes Bedürfnis nach der Neu- und Weiterentwicklung entsprechender Produkte.

Die Erfindung löst dieses Bedürfnis dadurch, daß sie Haarpflegemittel auf Basis üblicher Trägermaterialien, d. h. Lösungen, Emulsionen, Dispersionen, Lotionen, Aerosol-Sprühzusammensetzungen etc., zur Verfügung



stellt, aus üblichen Wirkstoffkombinationen, wie sie z. B. in den Schriften DE 43 24 962 und DE 42 34 413 beschrieben sind, bestehen und zusätzlich mindestens eine der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als Pflegestoff enthalten.

Thermoanalytische Messungen belegen, daß geschädigtes Haar durch Behandlung mit Haarbehandlungsmit-  
teln dieser Erfindung eine meßbare Strukturverbesserung erhalten.

Die folgenden Beispiele 10 bis 14 beschreiben Haarpflegemittel gemäß Erfindung.

#### Beispiel 10

##### Schaumbalsam

Alkohol	20,00 g	
Isobutan	10,00 g	
PVP/VA Copolymer	4,00 g	
Amodimethicon	2,00 g	15
Trideceth-12	2,00 g	
Cetrimoniumchlorid	0,50 g	
L-Serinmethylester	0,50 g	
Distearyldimoniumchlorid	0,50 g	20
Parfüm	0,10 g	
Wasser	ad 100,00 g	

#### Beispiel 11

##### Haarspülung

Dehyquart F30	3,5 g	
Cutina MD	0,5 g	30
Plantaren 1200	2,0 g	
Lameform TGI	1,0 g	
Cetiol V	1,0 g	
Nutrilan Keratin W	1,3 g	
D,L-Tyrosin	0,5 g	35
D,L-Serin	0,5 g	
Wasser	89,7 g	

#### Beispiel 12

##### Haarspülung

Dehyquart F30	3,5 g	45
Cutina MD	0,5 g	
Emulglin B 2	2,0 g	
Lameform TGI	1,0 g	
Cetiol SN	1,0 g	50
Glutadin Almond	1,1 g	
L-Threonin	0,5 g	
L-Serin	0,5 g	
Wasser	91,7 g	

## B ispiel 13

## Haarspülung

5	Dehyquart F30	3,5 g
	Cutina MD	0,5 g
	Emulgin B 2	2,0 g
	Lameform TGI	1,0 g
	Cetiol SN	1,0 g
10	Gludin Almond	1,1 g
	Promois Silk 1000	0,5 g
	Lowenol S-216	0,5 g
	L-Serin	0,5 g
15	Wasser	91,2 g

## Beispiel 14

## Haarspülung

	Dehyquart F30	3,5 g
	Cutina MD	0,5 g
	Emulgin B 2	2,0 g
25	Lameform TGI	1,0 g
	Cetiol SN	1,0 g
	Gludin Almond	1,1 g
	Phospholipid EFA	0,2 g
30	Panthenol	0,5 g
	L-Serin	0,5 g
	Wasser	91,5 g

35 Die Haarpflegemittel nach Beispiel 10 bis 14 wurden in üblicher Weise zur Haarpflegebehandlung verwendet. Bei Vergleich mit Haarpflegemitteln gemäß Beispiel 10 bis 14, jedoch ohne Zusatz von Pflegestoffen bzw. Pflegestoff-Kombinationen gemäß Erfindung, wurde eindeutig die haarschonende bzw. haarverbessernde Wirkung der Haarpflegemittel gemäß der Erfindung bestätigt.

## Vergleichsmessungen zum Nachweis der Erfindungshöhe

40 Zum Nachweis der Erfindungshöhe sind im folgenden einige vergleichende Untersuchungen exemplarisch aufgeführt. Als Meßmethode wurde u. a. das Verfahren der Thermischen Differenz-Kalorimetrie (DSC) angewandt, das hier kurz erläutert werden soll.

45 Thermoanalytische Untersuchungen eignen sich besonders zur Charakterisierung von Zweiphasensystemen, zu denen die Humanhaare als Faserkeratine mit ihrem kristallinen  $\alpha$ -Helix-Anteil und amorphen Matrix-Anteil ebenfalls gehören. Auf der einen Seite können Glasübergänge und Alterungsverhalten der amorphen Matrix untersucht werden, auf der anderen Seite liefert das Schmelzverhalten der kristallinen, helicalen Phase wichtige Erkenntnisse. Thermoanalytische Untersuchungen sind erstmals 1899 beschrieben (W.C. Roberts-Austen, Proc. Inst. Mech. Eng., London 1899, Seite 35ff.), erste Differenzthermoanalysen (DTA) an Proteinfasern wurden Ende der fünfziger Jahre durchgeführt (F. Schwenker, J.H. Dusenbury, Text. Res. J. 1963, 30, Seite 800ff.; W.D. Felix, M.A. Medowall, H. Eyring, ibid. 1963, 33, Seite 465ff.). In den folgenden Jahren sind unterschiedliche thermoanalytische Meßverfahren, wie DTA, HP-DTA (High Pressure, Hochdruck-DTA) und DSC (Differential Scanning Calorimetry, Dynamische Differenz-Kalorimetrie) an Keratinfasern angewendet worden (G. Ebert, F.H. Müller, Proc. Int. Wool Text. Res. Conf., Cirtel, Paris 1965, 4, Seite 487ff.; G. Ebert, J. Wendorff, Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere 1967, 216/217, Seite 277ff.; M. Spei, R. Holzem, Colloid and Polymer Sci. 1967, 265, Seite 965ff.; M. Spei, R. Holzem, Mell. Text. 1967, 68, Seite 923ff.; A.R. Haly, J.W. Snaith, Text. Res. J. 1967, 37, Seite 898ff.; J.S. Crighton, E.R. Hole, Proc. 7th Int. Wool Text. Res. Conf. 1985, Vol. I, Seite 283; J.S. Crighton, W.M. Findon, Proc. 6th Int. Wool Text. Res. Conf., Pretoria 1980, Vol. V, Seite 235ff.), um z. B. das Phänomen der Superkonaktion,  $\alpha$ -Phasenübergänge der Helices oder Denaturierungsvorgänge zu untersuchen. In jüngster Zeit wird, insbesondere am Deutschen Wollforschungsinstitut in Aachen (F.J. Wortmann, H. Deutz, J. Appl. Polym. Sci. 1993, 48, Seite 137ff.), die Methode der HP-DSC zur Untersuchung von Keratinfasern genutzt, die die Probleme mit pyrolytischen Effekten, wie sie bei der konventionellen DSC auftreten, und Probleme mit der Datenerfassung und -interpretation, wie sie die DTA birgt, ausschließt. Dabei werden DSC-Messungen an Keratinen durchgeführt, die mit Wasser in kommerziell erhältlichen, druckfesten McKapseln eingeschlossen sind. Im Keratin-Wasser-System entwickelt sich beim Erhitzen oberhalb von 100°C in den verkapselten Stahlgelassen ein Wasserdampfhochdruck, woraus sich die HP-DSC Analyse ableitet. Der gravierende Unterschied der HP-DSC-Thermogramme von Humanhaaren im Vergleich zu normalen DSC-Thermogrammen ist der, daß die

endothemen Peaks, die den Umwandlungspunkt und Umwandlungsenthalpie wiedergeben, hier um ca. 90°C zu niedrigeren Temperaturen verschoben sind. Das rührt daher, daß das Wasser nach Diffusion in die Haarfasern durch Schwächung und Spaltung von Wasserstoffbrücken- und Salzbindungen die Proteinstabilität vermindert und so die "Verleimungstemperatur" der Keratine herabsetzt. Werden durch das superkontrahierende Agens, wie Wasser, nur Wasserstoffbrücken und Salzbrücken gelöst, so ist der thermische Effekt reversibel (Superkontraktion). Der Vorgang wird jedoch irreversibel, sobald auch k-valente Bindungen, wie z. B. Disulfidbrücken, gespalten werden. Dies tritt ein, wenn man Humanhaarfasern in druckfesten Kapseln mit Wasser auf über 150°C erhitzt. Die irreversible Umwandlung, interpretiert als Übergang der  $\alpha$ -h-fibrillen Bereiche in den  $\beta$ -fibrillen in einen ungeordneten Zustand, resultiert in endothermen Peaks, wobei die Peaklage den Umwandlungs- oder auch Schmelzpunkt und die Peakfläche die Umwandlungs- oder Schmelzenthalpie wiedergibt.

Unter Verwendung der Dynamischen Differenz-Kalorimetrie (DSC) können demnach strukturelle sowie chemische Zustände und Veränderungen in Faserkeratinen und insbesondere in Humanhaaren erfaßt werden. Unter genau definierten Versuchsbedingungen kann man bei Humanhaaren die kalorimetrisch erfaßbaren Vorgänge anhand von Thermogrammen aufzeichnen und sie bezüglich der Peaklagen, -strukturen und -flächen als Indikator für die Beeinflussung von Ordnungs-Unordnungsübergängen durch Änderung innerer und/oder äußerer Parameter, hervorgerufen z. B. durch kosmetische Behandlung der Haare, verwenden. D.h. aus den Thermogrammen von Humanhaaren aufgezeichneten endothermen Peaks lassen sich aufgrund von Peaklage (Umwandlungspunkt) und Peakfläche (Umwandlungsenthalpie) Aussagen über Festigkeit bzw. Schädigung der Humanhaarfasern treffen.

Ausführliche Untersuchungen bezüglich des Einflusses des Cystingehaltes auf die Denaturierung der  $\alpha$ -Helices in Keratinen haben z. B. gezeigt, daß die Schmelztemperatur (Übergangstemperatur) des Keratins linear mit dem Cystingehalt ansteigt. Die erhöhte Stabilität des Matrixbereichs aufgrund des höheren Vernetzungsgrades des erhöhten Anteils an Disulfidbrücken in der Matrix führt dazu, daß Umwandlung der in diese Matrix eingebetteten Helices erschwert wird und resultiert somit in einer Schmelztemperatur-Erhöhung. Umgekehrt kann in der Regel eine Schmelzpunkts- und vor allem Schmelzenthalpieniedrigung bei durch Dauerwelle oder Bleichung bzw. Färbung behandelten Humanhaaren beobachtet werden (H. Deutz, Doktorarbeit, RWTH Aachen 1993).

Der in den erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmitteln enthaltene(n) Pflegestoff(e), wie z. B. Serin, dringen in das Haar ein und bilden aufgrund ihres polaren Charakters zusätzliche Wasserstoffbrücken- und Salzbindungen in der Matrix aus, was wiederum zu einer erhöhten Stabilität gegenüber Deformation führt und somit eine generelle Strukturstabilisierung des Haars bewirkt. Dies wird in thermoanalytischen Untersuchungen an den mit erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmitteln behandelten Humanhaaren durch eine Verschiebung des Umwandlungs- bzw. Schmelzpunktes der Humanhaarfasern zu höheren Temperaturen hin ersichtlich.

In Tabelle III ist das Ergebnis vergleichender Untersuchungen mittels DSC (trockenes Erhitzen) wiedergegeben, bei denen strapaziertes Humanhaar im Vergleich zu gleichen Haarproben, jedoch behandelt einerseits 20 Minuten mit Leitungswasser, andererseits 20 Minuten mit einer 1%igen wäßrigen L-Serin-Lösung.

Tabelle III

	Peakmaximum [°C]
Humanhaar, strapaziert	223,1°C
Humanhaar, strapaziert, behandelt mit Leitungswasser	223,7°C
Humanhaar, strapaziert, behandelt mit 1%iger L-Serin-Lösung	227,2°C

Die Meßergebnisse zeigen deutlich, daß durch Zusatz von 1 Gew.-% L-Serin als Pflegestoff schon in Wasser eine erhebliche Strukturstabilisierung der mit dieser Lösung behandelten, strapazierten Humanhaare erzielt werden kann. Dieses Ergebnis kann im weitesten Sinne auf alle haarkosmetischen Mittel übertragen werden, die auf Wasser basieren.

Weiterhin wird die durch die erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel hervorgerufene Strukturstabilisierung durch den sogenannten Ermüdungstest nachgewiesen. Dabei werden die zu untersuchenden Humanhaare nach Konditionierung bei 21°C und 65% RH einzeln am oberen Ende an einer Plattform eingespannt und am unteren Ende mit einem Gewicht (30 bis 40 g) versehen, so daß es gerade am Boden aufliegt. Die Plattform hebt sich in vertikaler Richtung auf und nieder, so daß die Haarfasern abwechselnd belastet und entlastet werden. Es werden normalerweise 100 000 Zyklen mit einer Frequenz von 1 Zyklus/Sekunde durchgeführt und die Überlebensrate ermittelt. Aus dieser Überlebensrate wird die Stabilität der Fasern relativ zueinander ermittelt.

Ermüdungs-Testuntersuchungen im Textile Research Institute (Princeton NJ 08542) an Humanhaarproben, die wie folgt behandelt wurden:

Probe 1 = unbehandelte Humanhaarsträhne

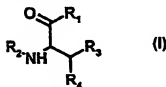
Probe 2 = dauergewellte und anschließend mit 1%iger wäßriger L-Serin-Lösung behandelte Humanhaarsträhne

Probe 3 = dauergewellte Humanhaarsträhne wurden geprüft.

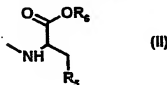
Als Ergebnis der Untersuchungen würde eine abnehmende Stabilität in der Reihenfolge Probe 1 > Probe 2 > Probe 3 festgestellt.

## Patentansprüche

1. Haarbehandlungsmittel mit in der Kosmetik üblichen Bestandteilen mit mindestens einem Pflegestoff dadurch gekennzeichnet, daß als Pflegestoff eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel (I) enthalten sind,



worin R<sup>1</sup> eine Hydroxygruppe, eine (C<sub>1</sub>—C<sub>3</sub>) Alkoxygruppe oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (II)



darstellt, worin R<sup>5</sup> eine Hydroxygruppe, eine (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>—NH<sub>2</sub>-Gruppe oder eine 4-Hydroxyphenyl-Gruppe und R<sup>6</sup> Wasserstoff oder eine (C<sub>1</sub>—C<sub>3</sub>) Alkylgruppe sein kann, R<sup>7</sup> Wasserstoff oder eine Methylgruppe und R<sup>4</sup> eine Hydroxygruppe, eine (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>—NH<sub>2</sub>-Gruppe, eine 4-Hydroxyphenyl-Gruppe oder eine H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>-Gruppe darstellen und deren physiologisch verträglichen Salze von anorganischen und / oder organischen Basen, soweit die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) bzw. (II) in der Säureform vorliegen und die allgemeine Formel (I) bzw. (II) die D- und L- Isomeren und D/L-Gemische (Racemate) umfassen.

2. Haarbehandlungsmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Pflegestoff 0.01 bis 10 Gew.-% mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) enthalten ist.

3. Haarbehandlungsmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als Pflegestoff 0.01 bis 10 Gew.-% einer Verbindung der allgemeinen Formel (I), worin R<sup>1</sup> = OH, R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = H und R<sup>4</sup> = OH (= Serin) bedeuten, enthält.

4. Haarbehandlungsmittel gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als Pflegestoff eine Verbindung der allgemeinen Formel (I), worin R<sup>1</sup> = OH, R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub> und R<sup>4</sup> = OH (= Threonin) bedeuten, enthält.

5. Haarbehandlungsmittel gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als Pflegestoff eine Verbindung der allgemeinen Formel (I), worin R<sup>1</sup> = OH, R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = H und R<sup>4</sup> = 4-Hydroxyphenyl (= Tyrosin) bedeuten, enthält.

6. Haarbehandlungsmittel gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als Pflegestoff eine Verbindung der allgemeinen Formel (I), worin R<sup>1</sup> = OH, R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = H und R<sup>4</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>NH<sub>2</sub> (= Lysin) bedeuten, enthält.

7. Haarbehandlungsmittel gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als Pflegestoff eine Verbindung der allgemeinen Formel (I), worin R<sup>1</sup> = OCH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = H und R<sup>4</sup> = OH (= Serin-Methylester) bedeuten, enthält.

8. Haarbehandlungsmittel gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als Pflegestoff eine Verbindung der allgemeinen Formel (I), worin R<sup>1</sup> = OCH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub> und R<sup>4</sup> = OH (= Threonin-Methylester) bedeuten, enthält.

9. Haarbehandlungsmittel gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als Pflegestoff eine Verbindung der allgemeinen Formel (I), worin R<sup>1</sup> = OH, R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = H und R<sup>4</sup> = OPO(OH)<sub>2</sub> (= Phospho-Serin) bedeuten, enthält.

10. Haarbehandlungsmittel gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als Pflegestoff eine Verbindung der allgemeinen Formel (I), worin R<sup>1</sup> = OH, R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub> und R<sup>4</sup> = OPO(OH)<sub>2</sub> (= Phospho-Threonin) bedeuten, enthält.

11. Haarbehandlungsmittel gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als Pflegestoff das Serin-Dimer der allgemeinen Formeln (I) und (II), worin R<sup>1</sup> = allgemeine Formel (II) mit R<sup>5</sup> = OH und R<sup>6</sup> = H, R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = H und R<sup>4</sup> = OH bedeuten, enthält.

12. Haarbehandlungsmittel gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als Pflegestoff eine Kombination von 5 bis 95 Gew.-% Serin und 5 bis 95 Gew.-% Threonin enthält.

13. Haarbehandlungsmittel gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als Pflegestoff eine Kombination von 5 bis 95 Gew.-% Serin und 5 bis 95 Gew.-% Lysin enthält.

14. Haarbehandlungsmittel gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als Pflegestoff eine Kombination von 5 bis 95 Gew.-% Serin und 5 bis 95 Gew.-% Tyrosin enthält.

15. Haarbehandlungsmittel gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als Pflegestoff eine Kombination von 5 bis 95 Gew.-% Threonin und 5 bis 95 Gew.-% Lysin enthält.

16. Haarbehandlungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zu dem Pflegestoff oder Pflegestoffgemisch gemäß der allgemeinen Formel (I) eine oder mehrere der Aminosäuren aus der Reihe Tryptophan, Glycin, Alanin, Valin, Leucin, Isoleucin, N. leucin, Phenylalanin, Arginin, Histidin, Prolin, Hydroxyprolin, Cystin, Cystein, Methionin, Asparaginsäure, Glutaminsäure und Cysteinsäure enthalten ist/sind und/oder ein oder mehrere Pflegestoffe, wie Panthenol, Tocopherol, Weizenproteine, Sojalecithine, Keratinhydrolysate, Phospholipid EFA, Ceramide und Pseudoceramide, enthalten ist/sind. 5
17. Haarbehandlungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als Pflegestoff in der L-Form enthalten sind.
18. Haarbehandlungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert des Mittels im Bereich von ungefähr 2,0 bis 12,5 liegt. 10
19. Haarbehandlungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß es als Pflegestoff-Kombination 0,01 bis 10 Gew.-% Serin, 0,1 bis 5 Gew.-% Panthenol und 0,1 bis 5 Gew.-% Phospholipid EFA enthält.
20. Haarbehandlungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß es als Pflegestoff-Kombination 0,01 bis 10 Gew.-% Serin, 0,1 bis 5 Gew.-% Keratinhydrolysat und 0,1 bis 8 Gew.-% Sojalecithin enthält. 15
21. Haarbehandlungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß als kosmetischer Träger eine wäßrige Zubereitung in Form von Creme, Emulsion, Gel, Wachs, Schaumaerosol, oder auch eine pulverförmige Zubereitung enthalten ist.
22. Haarbehandlungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um ein Mittel zum Reinigen des Haares (Haarshampoo) handelt. 20
23. Haarbehandlungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um ein Mittel zum Festigen/Stylen des Haares (Haarwachs, Haargel, Flüssigfestiger, Haarspray, Haarschaum) handelt.
24. Haarbehandlungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um ein Mittel zur Durchführung der reduzierenden Stufe zur dauerhaften Verformung des Haares (Dauerwellpräparat) handelt. 25
25. Haarbehandlungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um ein Mittel zur Haarpflege (Haarwasser, Haarspülung, Haarkur, Haarpomaden) handelt. 30

- Le rseit -